

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-202531

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl. G02F 1/167

(21)Application number : 2000-402885 (71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

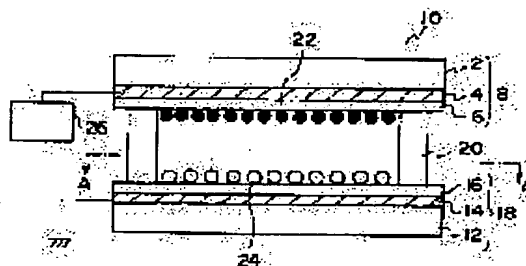
(22)Date of filing : 28.12.2000 (72)Inventor : YAMAMOTO YASUO
URANO CHISATO
INABA YOSHIHIRO

(54) IMAGE DISPLAY MEDIUM AND IMAGE FORMING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image display medium which changes only slightly its image density and its uniformity of densities even if it is rewritten repeatedly for a long period of time, and can provide image display with a stable density and contrast, and to provide an image forming apparatus.

SOLUTION: The image display medium comprises a pair of substrates 8 and 18 which are oppositely disposed, and a particle group consisting of at least two or more kinds of particles 22 and 24 enclosed in the space between the pair of substrates 8 and 18. At least one of the two or more kinds of particles 22 and 24 has a property that it can positively be charged, and at least the other kind has a property that it can negatively be charged, and the particles which can positively/negatively be charged have a different color each other. The value of coefficient of variation in the particle size distribution of both particles 22 and 24 which can positively/negatively be charged is 15% or less. The image forming apparatus uses the above medium.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 対向配置された一対の基板と、該一対の基板間の空隙に封入された少なくとも 2 種類以上の粒子からなる粒子群と、からなり、該 2 種類以上の粒子が、そのうちの少なくとも 1 種類が正に、他の少なくとも 1 種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色である画像表示媒体であって、

前記正負に帯電し得る双方の粒子の粒度分布における変動係数の値が、15%以下であることを特徴とする画像表示媒体。

【請求項 2】 前記正負に帯電し得る粒子の一方が、白色であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像表示媒体。

【請求項 3】 前記白色である粒子が色材を含み、該色材が酸化チタンであることを特徴とする請求項 2 に記載の画像表示媒体。

【請求項 4】 前記正に帯電し得る粒子、および／または、前記負に帯電し得る粒子が、該粒子を構成する成分が溶解および／または分散された油相を、細孔を有する膜を通して水相に移動させて、造粒することにより得られた粒子であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 に記載の画像表示媒体。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 に記載の画像表示媒体に画像を形成する画像形成装置であって、前記一対の基板間に、画像に応じた電界を発生させる電界発生手段を備えたことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粒子を用いた、繰り返し書き換えが可能な画像表示媒体、および画像形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、繰り返し書き換えが可能な画像表示媒体として、Twisting Ball Display（2 色塗り分け粒子回転表示）、電気泳動、磁気泳動、サーマルリライタブル媒体、メモリ性を有する液晶などの表示技術が提案されている。前記表示技術は、画像のメモリ性には優れるが、表示面を紙のような白色表示とすることができず、濃度コントラストが低いという問題があった。

【0003】一方、上記のような問題を解決するトナーを用いた表示技術として、導電性着色トナーと白色粒子とを対向する電極基板間に封入し、非表示側の電極基板の内側表面に設けた電荷輸送層を介して導電性着色トナーへ電荷を注入し、電荷注入された導電性着色トナーが、非表示側の電極基板に対向して位置する表示側の電極基板へ、両電極基板間に与えられた電界により移動し、表示側の電極基板内側へ付着して、導電性着色トナーと白色粒子とのコントラストにより画像表示する表示

技術が提案されている（Japan Hardcopy'99 論文集、p.249～252）。本表示技術は、画像表示媒体が全て固体で構成されており、白と黒（色）の表示を原理的に 100%切り替えることができる点で優れている。しかし、上記技術では、非表示基板の電極内側表面に設けた電荷輸送層に接しない導電性着色トナーや、他の導電性着色トナーから孤立している導電性着色トナーが存在し、これらの導電性着色トナーは、電荷が注入されないことから電界によって移動せず、ランダムに両電極基板間に存在するため、濃度コントラストが低くなってしまうという問題がある

【0004】本発明者らは、粒子を用いた濃度コントラストに優れる画像表示媒体として、一対の基板と、印加された電界により前記基板間を移動可能に前記基板の間に封入されると共に、色および帯電特性が異なる複数種類の粒子群と、を含む画像表示媒体を提案している（特願 2000-165138 号）。この提案によれば、高い白色度と濃度コントラストが得られる。この提案における粒子の構成は、初期において白色濃度、黒色濃度および濃度コントラストに優れるが、長期にわたって繰り返し書き換えを行ったときに、画像濃度が低下して濃度コントラストが低下したり、画像の均一性が低下して画像むらを生じたりすることがあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、上記問題点を解決し、長期にわたって繰り返し書き換えても画像濃度の変化が小さく、また濃度均一性の変化が小さく、安定した濃度コントラストの画像表示を提供することができる画像表示媒体、および画像形成装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】鋭意研究の結果、上記問題点は、粒子相互の摩擦帯電による、帯電量の不安定化、および電荷分布（帯電分布）のブロード化が原因であることが判明した。そして、粒子相互の摩擦帯電による帯電量を安定化させるためには、用いる粒子の粒度分布における変動係数の値を適切なものにすることが有効であることを見出し、本発明に想到するに至った。

【0007】すなわち本発明は、対向配置された一対の基板と、該一対の基板間の空隙に封入された少なくとも 2 種類以上の粒子からなる粒子群と、からなり、該 2 種類以上の粒子が、そのうちの少なくとも 1 種類が正に、他の少なくとも 1 種類が負に帯電し得る性質を有し、かつ、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色である画像表示媒体であって、前記正負に帯電し得る双方の粒子の粒度分布における変動係数の値が、15%以下であることを特徴とする画像表示媒体である。

【0008】本発明においては、前記正負に帯電し得る粒子が相互に異なる色であり、かつ、その粒度分布が互いにシャープな分布であることが重要である。色が異な

ることで、前記正に帯電し得る粒子群からなる画像部位と、前記負に帯電し得る粒子群からなる画像部位と、の間に濃度コントラストが得られる。また、前記正負に帯電し得る双方の粒子の粒度分布をシャープにすることによって、電圧印加時における、該一对の基板間での粒子間の応答性の速さを向上することができ、また、粒子同士の衝突効率が向上するため、摩擦帯電を安定化し、帯電分布を狭くすることが可能となる。

【0009】本発明の画像表示媒体においては、前記正負に帯電し得る粒子の一方が、白色であることが望ましい。少なくともどちらか一方の粒子を白色にすることで、他方の粒子の着色力、濃度コントラストを向上することができる。また、当該白色の粒子は、色材を含み、該色材が酸化チタンであることが望ましい。酸化チタンを色材として使用することで、可視光の波長の範囲において、隠蔽力を高くでき、より一層濃度コントラストを向上できる。

【0010】本発明の画像表示媒体においては、前記正に帯電し得る粒子、および／または、前記負に帯電し得る粒子が、該粒子を構成する成分が溶解および／または分散された油相を、細孔を有する膜を通して水相に移動させて、造粒することにより得られた粒子であることが望ましい。

【0011】上記方法により製造された粒子は、細孔を有する膜を通して水相に移動させて油滴とし、造粒させているため、粒子の粒径が前記膜の細孔の径に支配され、その結果、前記膜の細孔を制御するだけで、得られる粒子の粒度分布をシャープなものとすることができる。したがって、本発明に規定する粒度分布の粒子を容易に製造することができ、本発明の効果が容易に、かつ、高い次元で達せられる。

【0012】一方、本発明の画像形成装置は、上記本発明の画像表示媒体に画像を形成する画像形成装置であって、前記一对の基板間に、画像に応じた電界を発生させる電界発生手段を備えたことを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

〔本発明の作用機構〕まず、本発明の作用機構について説明する。対向配置された一对の基板間の空隙に封入される少なくとも2種類以上の粒子は、所定量の割合で攪拌用の容器中に混合され攪拌される。この機械的な攪拌混合の過程で各粒子間および粒子と容器内壁との間で摩擦帯電がなされて、各粒子は帯電すると考えられる。その後、混合された粒子は所定の体積充填率になるように前記一对の基板間の空隙に封入される。封入された粒子は、前記一对の基板間に印加される直流電圧の極性切替、あるいは交流電圧の印加により、電界に従って基板間を往復する（イニシャライズ工程）。このイニシャライズ工程における過程においても、各粒子は粒子間および粒子と基板表面層との間で、衝突して摩擦帯電すると

考えられる。また、このイニシャライズ工程により、所望の摩擦帯電量を得ることができる。

【0014】上記摩擦帯電により、前記粒子のうち少なくとも1種類が正に（以下、正に帯電する粒子を第1の粒子と称する。）、他の少なくとも1種類が負に（以下、負に帯電する粒子を第2の粒子と称する。）、それぞれ帯電し、第1の粒子と第2の粒子との間のクーロン引力により、粒子間付着し凝集しようとするが、このイニシャライズ工程の最後に印加された電界の方向に従って各粒子は分離して、それぞれ一方の基板に付着する。

【0015】次に、画像信号に応じて電界を印加することにより、第1の粒子および第2の粒子が電界に従って分離・移動してそれぞれ異なる基板に付着する。すなわち、外部から印加される電界により、荷電された個々の粒子に働く静電気力が、各粒子間のクーロン力や、粒子と基板表面との間の影像力、あるいは接触電位差による力よりも勝れば、各粒子は分離してそれぞれ反対側の基板へ移動し付着すると考えられる。

【0016】基板表面に付着した粒子は、基板表面との間に生じる鏡像力やファンデルワールス力により基板表面に付着固定されると考えられる。ここで、各粒子の帯電性が高い場合は、粒子間の凝集力が高くなり分離し難くなる。さらに帯電性の高い粒子は、基板表面との付着性が高くなり印加された電界で移動せず基板表面に固着する確率が高まる。帯電性の高い凝集粒子を分離した場合には、局所的に放電が生じるおそれもあり、各粒子の帯電性が不安定になると考えられる。

【0017】一方、粒子の帯電性が低く、第1の粒子と第2の粒子との間にほとんど帯電性の差がない場合には、各粒子は外部電界による静電気力ではほとんど分離せずに、ゆるく凝集した状態を保ち、表示ができない。以上説明したことから、異なる極性の粒子が外部電界により分離するためには、各粒子が適当な帯電量を有し、また、逆極性帯電性粒子が少ないという摩擦帯電特性を持つことが重要であることがわかる。

【0018】次に、電界の極性を切替えて繰り返し粒子の移動を行った場合、各粒子間の摩擦や粒子と基板表面との間の摩擦により、粒子の帯電性が増大して、粒子間凝集が発生したり、粒子が基板表面層に固着して分離できなくなる現象がみられる場合がある。このとき、画像むらを生じた粒子群の帯電量は高い値から低い値までブロードになっている。従って、初期の動作状態を保つには、粒子の帯電特性の変化が小さいことが重要であると考えられる。

【0019】帯電制御する手法として、粒子表面に無機酸化物微粒子や、樹脂微粒子等の微粒子を存在させて、制御する方法があるが、第1の粒子と第2の粒子との衝突や、こすれにより、前記微粒子の相手側粒子（第1の粒子または第2の粒子）への移行、および／または、透明電極基板への移行による帯電量の低下、粉体流動性の

変化による表示コントラストの低下等の問題が引き起こされる。このような、第1の粒子や第2の粒子の表面と微粒子との位置関係の変化を回避することは、第1の粒子および第2の粒子の帯電性の維持や、流動性の維持に重要である。

【0020】本発明においては、第1の粒子および第2の粒子の双方の粒度分布における変動係数の値を、15%以下に調整することにより、上記問題点を解決している。即ち、第1の粒子および第2の粒子の双方の粒度分布を互いにシャープな分布とすることが、粉体流動性の向上、これに伴う、摩擦帯電分布の均一化、安定性、および、表示における異帯電粒子の分離速度、濃度コントラストに効果のあることが明確になった。

【0021】なお、上記説明においては、正に帯電する第1の粒子と、負に帯電する第2の粒子とが、それぞれ1種類ずつであることを前提とした表現を用いたが、両者はそれぞれ1種類のみであっても2種類以上であっても問題なく、2種類以上の場合においても、上記と同様の作用機構により本発明の効果が発揮される。

【0022】〔本発明における粒子の構成〕本発明における粒子（以下、「本発明における粒子」という場合には、正負に帯電し得る双方の粒子の総称とする。）は、少なくとも、色材、および樹脂から構成される。また、必要に応じて帯電制御剤が含まれていてもよく、色材が帯電制御剤を兼ねる構成であってもよい。本発明において使用される色材としては、以下のものが挙げられる。

【0023】黒色系の色材としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、その他、オイルブラック、有機、無機系の染・顔料系の黒色材が挙げられる。白色系の色材としては、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、亜鉛華、鉛白、硫化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウム等の白顔料が挙げられる。

【0024】その他、有彩色の色材としては、フタロシアン系、キナクリドン系、アゾ系、縮合系、不溶性レーキ顔料、無機酸化物系の染顔料を挙げることができる。具体的には、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー180、C. I. ピグメント・イエロー185、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3等を代表的なものとして例示することができる。

【0025】本発明における前記正負に帯電し得る粒子の一方は、白色であること、言い換えれば、本発明にお

ける前記正負に帯電し得る粒子の一方における色材としては、白色系の色材であることが好ましい。一方の粒子を白色にすることにより、他方の粒子の着色力、濃度コントラストを向上することができる。このとき、一方の粒子を白色にするための色材としては、酸化チタンが好ましい。色材に酸化チタンを使用することにより、可視光の波長の範囲において、隠蔽力を高くでき、より一層濃度コントラストを向上させることができる。色材として、特に好ましくは、ルチル型の酸化チタンである。

【0026】帯電制御剤を兼ねる色材の構造としては、電子吸引基あるいは電子供与基をもつもの、金属錯体等のものを挙げることができる。その具体例としては、C. I. ピグメント・バイオレット1、C. I. ピグメント・バイオレット3、C. I. ピグメント・ブラック1、C. I. ピグメント・バイオレット23等を挙げることができる。色材の添加量は、色材の比重を1としたとき、粒子全体に対し1~60質量%の範囲とすることが好ましく、5~50質量%の範囲とすることがより好ましい。

【0027】本発明における粒子を構成する樹脂としては、ポリオレフィン、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、ポリビニルブチラール、等のポリビニル系樹脂；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；スチレン-アクリル酸共重合体；オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂およびその変性体；ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンのようなフッ素樹脂；ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート；アミノ樹脂；エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、複数の樹脂を混合して使用してもよい。より好ましくは、水相との溶解性により、単独で使用するか、複数の樹脂を混合して使用するかを選択する。複数の樹脂を混合して使用する場合は、水相に対して溶解性の低い樹脂を溶解する有機溶媒、例えば、塩化メチレン、トルエン等を使用することが好ましい。これら樹脂は、架橋させていてもよい。さらに前記粒子には、従来電子写真のトナー用の主要成分として知られる公知の結着樹脂を、問題なく用いることができる。特に架橋成分を含んだ樹脂を用いることが好ましい。

【0028】本発明における粒子には、必要に応じて、帯電性を制御するために、帯電制御剤を添加してもよい。帯電制御剤としては、電子写真用トナー材料に使用される公知のものが使用でき、例えば、セチルピリジルクロライド、BONTRONP-51、BONTRONP-53、BONTRON E-84、BONTRON E-81（以上、オリエント化学工業社製）、COPY CHARGEPSY VP2038：クラリアントジャパン社製）等の第4級アンモニウム塩、サリチル酸系金属錯体、フェノール系縮合物、テトラフェニル系

化合物、酸化金属微粒子、各種カップリング剤により表面処理された酸化金属微粒子を挙げることができる。

【0029】本発明における2種類以上の粒子においては、そのうちの少なくとも1種類が正に、他の少なくとも1種類が負に帯電し得る性質を有するように調整する必要がある。異なる種類の粒子が衝突したり、摩擦されたりすることで帯電するときには、両者の帯電列の位置関係により、一方が正に、他方が負にそれぞれ帯電する。本発明においては、例えば、前記帯電制御剤を適宜選択することにより、この帯電列の位置を適切に調整することができる。

【0030】本発明に用いられる前記帯電制御剤としては、無色、低着色力、または、含まれる粒子全体の色と同系色であることが望ましい。無色、低着色力、または、含まれる粒子全体の色と同系色（つまりは、粒子に含まれる色材の色と同系色）の帯電制御剤を使用することにより、選択される粒子の色相へのインパクトを、低減することができる。

【0031】ここで「無色」とは、色彩を有しないことを意味し、「低着色力」とは、含まれる粒子全体の色彩に与える影響が小さいことを意味する。また、「含まれる粒子全体の色と同系色」とは、それ自身色相を有するものの、含まれる粒子全体の色と同色ないし近似した色相であり、結果として含まれる粒子全体の色彩に与える影響が小さいものであることを意味し、例えば白色顔料を色材として含有する粒子において、白色の帯電制御剤等は、「含まれる粒子全体の色と同系色」の範囲に含まれる。いずれにしても、帯電制御剤の色としては、「無色」、「低着色力」、「含まれる粒子全体の色と同系色」にかかわらず、それが含まれる粒子の色が、所望の色となるようなものであればよい。

【0032】本発明に用いられる前記帯電制御剤の粒子中における分散単位の大きさとしては、体積平均粒径で $5\mu\text{m}$ 以下のものが用いられ、 $1\mu\text{m}$ 以下のものであることが好ましい。また、粒子中において相溶状態で存在していてもよい。本発明における帯電制御剤を含む粒子において、当該帯電制御剤添加量としては、粒子全体に対し0.1～10質量%の範囲とすることが好ましく、0.5～5質量%とすることがより好ましい。

【0033】本発明における粒子には、さらに抵抗調整剤が含有されることが好ましい。抵抗調整剤を使用することにより、粒子相互間の電荷交換を早くすることが可能となり、装置の早期安定化を達成することが可能となる。ここで抵抗調整剤とは、導電性の微粉末のことを意味し、特に電荷の交換や電荷の漏洩を適度に生じる導電性の微粉末であることが好ましい。抵抗調整剤を共存させることにより、長期にわたる粒子間摩擦や粒子-基板表面間摩擦による粒子の荷電量の増大、いわゆるチャージアップを回避することが可能となる。

【0034】かかる抵抗調整剤としては、体積抵抗率が

$1 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ 以下の無機微粉末を挙げることができる。具体的には、例えば、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化鉄、各種導電性酸化物でコートされた微粒子（例えば、酸化スズコートされた酸化チタン等）などを挙げることができる。本発明において抵抗調整剤としては、無色、低着色力、または、含まれる粒子全体の色と同系色のものであることが好ましい。これらの用語の意義については、帯電制御剤のところで説明したものと同様である。抵抗調整剤の添加量としては、粒子の色を妨げない範囲であれば問題なく、具体的には粒子全体に対して0.1質量%～10質量%程度とすることが好ましい。

【0035】本発明における粒子（正負に帯電し得る双方の粒子）は、その粒度分布における変動係数の値が、15%以下であることを特徴とするものである。ここで、粒度分布における変動係数は、以下の測定により、求めることができる。

【0036】粒度分布における変動係数Hは、例えば、ベックマン・コールター社製の測定器マルチサイザーIIを使用し、粒度測定を行うことで求めることができる。粒度測定により得られた、体積算術平均径（体積%における算術平均径）の粒度（A）、および、当該粒度（A）の標準偏差（B）から、下記式（1）により変動係数Hが算出される。

$$H = (B/A) \times 100 \quad \dots (1)$$

【0037】この変動係数Hは、粒度分布の分布幅の大きさを表すものである。即ち、変動係数Hが小さいほど、分布幅が狭く、シャープな粒度分布であることを表すものである。本発明において、上記変動係数Hとしては、15%以下であることが必須であり、10%以下であることが好ましく、単分散であることがより好ましい。

【0038】本発明における前記正負に帯電し得る2色（例えば、白色粒子および青色等の有彩色粒子）の粒子の粒度としては、双方の粒子の粒子径、並びに分布をほぼ同等にすることが好ましい。双方の粒子の粒子径、並びに分布をほぼ同等にすることで、大粒径粒子が小粒径粒子に囲まれるといういわゆる2成分現象剤のような付着状態が回避されるので、高い白色濃度および有彩色濃度が得られる。両者の粒径に大小の開きがあると、小粒径粒子が大粒径粒子の周囲に付着して、大粒径粒子本来の色濃度を下げることにつながるため好ましくない。

【0039】また、色のコントラストは、2色の粒子の混合比によっても変化するため、粒子径がほぼ同等である場合には、2色の粒子の個数が同等もしくは近傍になる混合比率とすることが望ましい。2色の粒子の個数が大きくずれると、比率の多い粒子の色が強くなる。但し、同色で濃い色調の表示と淡い色調の表示でコントラストを付けたい場合や、2種類の色の粒子が混合して作り出される色で表示したい場合はこの限りではない。

【0040】本発明における粒子の粒径としては、一概には言えないが、良好な画像を得るためには、 $1\sim 10\mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $3\sim 30\mu\text{m}$ 程度がより好ましく、これらの分布状態としては、特に単分散であることが好ましい。

【0041】本発明における粒子の形状としては、真球に近いものであることが望ましい。真球に近い粒子とすれば、粒子相互間の接触はほぼ点接触となり、また、粒子と基板の内側表面との接触もほぼ点接触となり、粒子相互間および粒子と基板内側表面とのファンデルワールス力に基づく付着力が小さくなる。従って、基板内側表面が誘電体であっても、電界により帯電粒子が基板内を円滑に移動できると考えられる。

【0042】本発明における粒子の製造方法としては、電子写真用トナーの製造方法として公知の、懸濁重合、乳化重合、分散重合等の湿式製法や、従来からの粉碎分級法が挙げられる。湿式製法により得られる粒子は、球状粒子であるが、粉碎分級法により得られる粒子は、不定形粒子となるため、この場合、これら粒子の形状を揃える為に、熱処理を施すことが望ましい。

【0043】粒度分布を揃える方法として、分級操作により、調整することができる。分級操作に用いる分級装置としては、例えば、各種振動篩、超音波篩、空気式篩、湿式篩、遠心力の原理を使用したローター回転式分級機、風力分級機等を挙げることができる。これらは、単独で、または、複数組み合わせることにより、所望の粒度分布に調整することができる。これらの中でも、精密に粒度分布を調整する場合は、湿式篩を使用するのが好ましい。

【0044】本発明における粒子の製造方法としては、該粒子を構成する成分が溶解および／または分散された油相を、細孔を有する膜を通して水相に移動させて、造粒する方法が最適である。当該方法によれば、粒子の粒径分布がシャープで、表示粒子として好適な粒子を効率よく製造することができる。すなわち、細孔を有する膜を通して水相に移動させて、造粒させているため、粒子の粒径が前記膜の細孔の径に支配され、その結果、前記膜の細孔を制御するだけで、得られる粒子の粒度分布をシャープなものとするすることができる。

【0045】当該製造方法について、以下に詳細に説明する。本発明における粒子を構成する成分、すなわち樹脂、色材、および必要に応じて添加される帯電制御剤、抵抗調整剤、重合開始剤等を、モノマー、有機溶媒等に溶解および／または分散させて油相となる組成物を調製し、一方水相となる水系材料（水、水と界面活性剤の混合物等）を用意し、前記油相となる組成物からなる油相と、前記水相となる水系材料からなる水相とを、細孔を有する膜で仕切り、前記油相の組成物を、細孔を有する膜を通して水相に移動させる。すると、前記細孔の径に従って油滴が生成するため、造粒する粒子は、極めて狭

い粒度分布のものとなる。ここで、前記細孔の径のサイズを調整することにより、得られる粒子の大きさを容易に調整することができる。

【0046】使用することができる細孔を有する膜は、例えば、各種セラミック、金属、高分子、ガラス等の材質のものに、エッチング、レーザー、各種材料微粒子の圧縮、成形、加熱処理等により、孔径調整することで製造することができる。特に、本発明では、多孔質ガラスを使用するのが好ましい。

【0047】前記細孔を有する膜としての多孔質ガラスとは、狭い範囲に調整された細孔を有するガラスで、珪酸、ほう酸、アルミナを主成分とした化学組成を有している。このガラスはマイクロポーラスガラス（MPG）やシラスポーラスガラス（SPG）と呼ばれているもので、珪酸、ほう酸、アルミナなどを含むガラスを数百℃で熱処理すると酸に溶けやすいほう酸やアルカリからなる相とその他の相に分離する性質を利用して、分相したガラスからほう酸やアルカリを酸で洗い流すことにより多孔質にしたガラスである。この細孔を有する多孔質ガラスを用いて造粒を行う場合、当該多孔質ガラスとして、形状が、管状または板状のものとすることが好ましい。

【0048】また水相中には、得られる油滴を安定化するために、公知のアニオン、ノニオン、カチオン界面活性剤や、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、メチルセルロース、ポリアクリル酸、でんぷん、カゼインなどの高分子分散剤、酸化珪素、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム等の微粒子無機化合物を必要に応じて使用することが好ましい。

【0049】前記油相の組成物を、細孔を有する膜を通して水相に移動させる方法としては、減圧吸引させ、組成物を水相中に導入してもよいし、加圧下に圧入して水相中に導入してもよい。なお、前記油相となる組成物にモノマーを使用する場合は、前記油滴を作製した後、重合反応をさせる。このようにして形成された粒子は、よく洗浄し、界面活性剤、高分子分散剤、無機塩等を取り除き、更に、必要に応じて粒度を調整し、乾燥することにより得られる。

【0050】[本発明における基板の構成] 本発明における基板は、対向配置された一対のものであり、該一対の基板間の空隙には前記粒子が封入される。本発明において基板とは、導電性を有する板状体（導電性基板）であり、画像表示媒体としての機能を持たせるためには、一対の基板のうち少なくとも一方が透明な透明導電性基板であることが必要となる。このとき、当該透明導電性基板が表示基板となる。

【0051】本発明で使用する導電性基板としては、基板自体が導電性であっても、絶縁性の支持体表面を導電化処理したものであってもよく、また、結晶であるか非晶質であるかは問わない。基板自体が導電性である導電

性基板としては、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、クロム等の金属及びその合金結晶、Si, GaAs, GaP, GaN, SiC, ZnOなどの半導体を挙げるができる。

【0052】絶縁性の支持体としては、高分子フィルム、ガラス、石英、セラミック等を挙げるができる。絶縁性の支持体の導電化処理は、上記基板自体が導電性である導電性基板の具体例で挙げた金属又は金、銀、銅等を、蒸着法、スパッター法、イオンプレATING法などにより成膜して行うことができる。

【0053】透明導電性基板としては、絶縁性の透明支持体の片面に透明電極が形成された導電性基板、またはそれ自体導電性を有する透明支持体が用いられる。それ自体導電性を有する透明支持体としては、ITO、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉛、酸化インジウム、ヨウ化銅等の透明導電性材料を挙げるができる。

【0054】絶縁性の透明支持体としては、ガラス、石英、サファイア、MgO, LiF, CaF₂等の透明な無機材料、また、弗素樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、エポキシ等の透明な有機樹脂のフィルムまたは板状体、さらにまた、オプチカルファイバー、セルフオック光学プレート等が使用できる。

【0055】上記透明支持体の片面に設ける透明電極としては、ITO、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉛、酸化インジウム、ヨウ化銅等の透明導電性材料を用い、蒸着、イオンプレATING、スパッタリング等の方法により形成したもの、あるいはAl, Ni, Au等の金属を蒸着やスパッタリングにより半透明になる程度に薄く形成したものが用いられる。

【0056】これら基板において、対向する側の表面は、前記粒子の帯電極性に影響を及ぼすので、適切な表面状態の保護層を設けることも好ましい態様である。保護層は、主に基板への接着性、透明性、および帯電列、さらには低表面汚染性の観点から選択することができる。具体的な保護層の材料としては、例えばポリカーボネート樹脂、ビニルシリコン樹脂、フッ素基含有樹脂等を挙げるができる。樹脂の選択は、使用する粒子の主モノマーの構成、および、粒子との摩擦帯電の差が小さいものが選択される。

【0057】[本発明の画像表示装置の実施の形態] 以下、図面を参照して本発明の画像表示媒体を用いた、本発明の画像表示装置の実施の形態について詳細に説明する。図1は、本実施の形態の画像表示装置の概略構成図であり、図2は図1におけるA-A断面図である。

【0058】本実施の形態に係る画像形成装置は、図1に示すように画像表示媒体10、および電圧発生手段26を備える。画像表示媒体10は、上記本発明の画像表示媒体であり、表示基板8、青色粒子22、白色粒子24、非表示基板18、およびスペーサ20から構成され

ている。表示基板8は、透明支持体2の片面に透明電極4および保護層6が順次積層されて構成され、同様に非表示基板18は、支持体12の片面に電極14および保護層16が順次積層されて構成される。また、表示基板8の透明電極4は電圧発生手段26と接続されており、非表示基板18の電極14は接地されている。

【0059】次に、画像表示媒体10の詳細について説明する。画像表示媒体10の外側を構成する透明支持体2および透明電極4、並びに、支持体12および電極14には、例えば、50mm×50mm×1.1mmの透明電極ITO付き7059ガラス基板を使用する。なお、非表示基板18側の支持体12および電極14は、必ずしも透明である必要はない。ガラス基板の粒子と接する内側表面（透明電極4および電極14の表面）には、ポリカーボネート樹脂（PC-Z）により、厚さ5μmでコートされ、保護層6および16が形成されている。

【0060】スペーサ20は、40mm×40mm×0.3mmのシリコンゴムプレートの中央部に15mm×15mmの正方形の切り抜き28を設けて、設置時に空間が形成されよう成形されたものである。この切り抜き28が設けられたシリコンゴムプレートを、非表示基板18の電極14および保護層16が形成された表面に設置することで、スペーサ20が構成される。

【0061】青色粒子22および白色粒子24からなる混合粒子約15mgを、スペーサ20の切り抜き28により形成される空間に、スクリーンを通してふるい落とす。その後、透明電極4および保護層6が形成された表面が非表示基板18と対向するように、スペーサ20に表示基板8を密着させ、両基板8、18間をダブルクリップで加圧保持して、スペーサ20と両基板8、18とを密着させ、画像表示媒体10を形成する。

【0062】上記画像表示媒体10の表示基板2の透明電極4に、電圧発生手段26によって直流電圧150Vを印加すると、非表示基板18側にあった負極性に帯電された白色粒子24の一部が電界の作用により表示基板8側へ移動し初め、直流電圧500Vを印加すると表示基板8側へ多くの白色粒子24が移動して表示濃度はほぼ飽和する。この時、正極性に帯電された青色粒子22は非表示基板18側へ移動する。このあと、電圧発生手段26による印加電圧を0Vとしても、表示基板8に付着した白色粒子24は移動せず、表示濃度に変化はなかった。

【0063】以上、本発明の画像表示媒体を用いた、本発明の画像表示装置について、実施の形態を挙げて説明したが、本発明はかかる実施の形態の態様に限定されるものではない。例えば、粒子の色としては、白色および青色のものを例に挙げたが、種々の色の組み合わせを採用することができ、既述の通り、一方が白色であることが好ましい。また、各部材の大きさも単なる一例であ

り、様々な大きさのものが、その使用目的に応じて選択される。

【0064】なお、上記本発明の画像表示媒体は、その構成からなる単位を一つのセルとして、複数のセルを平面状に配置して（または、対向する基板間の間隙に、平面状に分割してセルを構成し）、複数の画像表示媒体からなる画像表示装置とすることもできる。セルの数を縦横所望の数とすることにより、所望の解像度の画面の画像形成装置を製造することができる。

【0065】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。

（白色粒子-1）

a) 分散液Aの調製

- ・スチレンモノマー： 53重量部
- ・酸化チタン（タイペークCR63：石原産業社製）： 30重量部
- ・帯電制御剤（COPY CHARGE PSY VP2038：クラリアントジャパン社製）： 1重量部

上記組成からなる混合物について、10mmφのジルコニアボールを使用したボールミル粉碎を20時間実施し、分散液Aを得た。

【0067】b) 炭カル分散液Bの調製

- ・炭酸カルシウム： 30重量部
- ・水： 60重量部

上記組成からなる混合物について、分散液Aの作製と同様にボールミルにて微粉碎し、炭カル分散液Bを得た。

【0068】c) 混合液Cの調製

- ・2%セロゲン水溶液： 4.3g
- ・炭カル分散液： 8.5g
- ・20%食塩水： 50g

上記組成からなる混合物について、超音波分散機で脱気を10分間行い、次いで乳化機で攪拌し、混合液Cを得た。

【0069】d) 粒子の作製

粒子の作製には、図3に示す乳化分散装置を用いて行った。該乳化分散装置は、多孔質ガラス管36（細孔径2.5μm、10mmφ×120mm、伊勢化学工業製）および外筒35から構成される膜乳化モジュール31と、該膜乳化モジュール31に油相の組成物と水相の水系材料とを送り込む装置と、から構成される。すなわち、多孔質ガラス管36の内部に水相が、多孔質ガラス管36と外筒35との間隙には油相が、それぞれ形成され、細孔を有する膜である多孔質ガラス管36により、油相と水相とが仕切られている。

【0070】分散液A 35g、ジビニルベンゼン1g、および重合開始剤AIBN（アゾイソブチロニトリル）：0.35gを計り採り、充分混合し、超音波分散機で脱気を10分間行い、油相となる組成物を得た。こ

a) 分散液A'の調製

- ・スチレンモノマー： 90重量部
- ・青顔料（C. I. Pigment Blue 15：3、SANYO CYA

明する。以下の実施例および比較例においては、既述の「本発明の画像表示装置の実施の形態」の項で説明した図1および図2の構成の画像形成媒体ないし画像表示装置を用い、白色粒子および青色粒子の構成を変えることにより、本発明の効果を確認することとした。このとき、各部材の大きさ、材質等も既述の「本発明の画像表示装置の実施の形態」の項で説明したものと同様とした。

【0066】＜粒子の作製＞以下のようにして、白色粒子および青色粒子をそれぞれ作製した。

の組成物を油相容器33に仕込み、攪拌機39により攪拌した。また、分散溶媒器32に混合液C（水相）を仕込み、攪拌機34により攪拌しつつ、送液ポンプ37を用いて膜乳化モジュール31の多孔質ガラス管36内部を通し循環させた。

【0071】油相容器33に収容された組成物を定量送液ポンプ38により一定量、多孔質ガラス管36と外筒35との間隙に圧入した。すると、多孔質ガラス管36を透過した油相の組成物が、多孔質ガラス管36内部を循環する水相の混合液C中に移動し、油滴を形成させて、最終的に分散溶媒器32内に供給され、粒子の分散液が調製される。

【0072】このようにして形成した分散液を瓶に入れ、該瓶にシリコーン塗をし、減圧脱気を充分行った後、窒素ガスを封入した。そして、70℃で10時間反応させて、粒子を作製した。冷却後、これを取り出し、過剰量の3mol/l塩酸で炭酸カルシウムを分解させた後、ろ過を行った。その後、充分な蒸留水で数回洗浄し、真空乾燥機で乾燥させ、解砕後、マイクロ型音波篩機を使用し、マイクロシブSMS-75A型（目開き：12.5μm、16μmの篩）にかけ、粒度を揃え、体積算術平均径=14.0μm、変動係数H=10%の白色粒子-1を得た。

【0073】（青色粒子-1）（白色粒子-1）において、「a）分散液Aの調製」の工程を下記工程に差し換え、得られた分散液A'を用いて、（白色粒子-1）におけるその後の工程を行い、体積算術平均径=13.7μm、変動係数H=12%の青色粒子-1を作製した。

【0074】

NINE BLUE KRO:山陽色素株式会社): 10重量部

上記組成からなる混合物について、10mmφのジルコニアボールを使用したボールミル粉碎を20時間実施し、分散液A'を得た。

【0075】(白色粒子-2)(白色粒子-1)において、「d)粒子の作製」の工程における最終段階の粒度調整操作(マイクロ型音波篩機を使用し、粒度を揃える操作)を、以下に示す操作に代えたことを除き、(白色粒子-1)と同様にして、体積算術平均径=13.1μm、変動係数H=14%の白色粒子-2を作製した。

【0076】:粒度調整操作

目開き:10μmおよび15μmのナイロン篩を用い、水分散系において、超音波をかけながら、数回、水を加えながら、篩作業をして、15μmは透過し10μmには透過せず残ったものを採取し、粒度を揃えた。これを

(白色粒子-3)

a)分散液Dの調製

・スチレンモノマー: 53重量部

・酸化チタン(タイペークCR63:石原産業社製): 45重量部

・帯電制御剤(COPY CHARGE PSY VP2038:クラリアント

ジャパン社製): 2重量部

上記組成からなる混合物について、10mmφのジルコニアボールを使用したボールミル粉碎を20時間実施し、分散液Dを得た。

【0079】b)炭カル分散液Eの調製

・炭酸カルシウム: 40重量部

・水: 60重量部

上記組成からなる混合物について、分散液Dの作製と同様にボールミルにて微粉碎し、炭カル分散液Eを得た。

【0080】c)混合液Fの調製

・2%セロゲン水溶液: 4.3g

・炭カル分散液E: 8.5g

・20%食塩水: 50g

上記組成からなる混合物について、超音波分散機で脱気を10分間行い、次いで乳化機で攪拌し、混合液Cを得た。

【0081】d)粒子の作製

分散液D 35g、ジビニルベンゼン1g、および重合開始剤AIBN(アゾイソブチロニトリル):0.35gを計り採り、充分混合し、超音波分散機で脱気を10分間行った。これを前記混合液Cの中に入れ、乳化機で乳化を実施した。次にこの乳化液を瓶に入れ、該瓶にシリ

a)分散液D'の調製

・スチレンモノマー: 90重量部

・青顔料(C. I. Pigment Blue 15:3, SANYO CYA

NINE BLUE KRO:山陽色素株式会社): 10重量部

上記組成からなる混合物について、10mmφのジルコニアボールを使用したボールミル粉碎を20時間実施し、分散液D'を得た。

【0085】(青色粒子-4)(白色粒子-3)におい

真空乾燥させ、解砕し、白色粒子-2を作製した。

【0077】(青色粒子-2)(白色粒子-1)において、「a)分散液Aの調製」の工程を(青色粒子-1)における「a)分散液A'の調製」の工程に差し換え、得られた分散液A'を用いて、(白色粒子-1)におけるその後の工程を行い、さらに、「d)粒子の作製」の工程における最終段階の粒度調整操作(マイクロ型音波篩機を使用し、粒度を揃える操作)を、(青色粒子-2)における「:粒度調整操作」に差し換えたことを除き、(白色粒子-1)と同様にして、体積算術平均径=12.8μm、変動係数H=14.2%の青色粒子-2を作製した。

【0078】

コーン詮をし、減圧脱気を充分行った後、窒素ガスを封入した。そして、70℃で10時間反応させて、粒子を作製した。冷却後、これを取り出し、過剰量の3mol/l塩酸で炭酸カルシウムを分解させた後、ろ過を行った。その後、充分な蒸留水で数回洗浄し、真空乾燥機で乾燥させ、解砕後、乾燥粒子を風力式分級機(エルボージェット:日鉄工業製)で分級することで、体積算術平均径=13.8μm、変動係数H=17.2%の白色粒子-3を作製した。

【0082】(白色粒子-4)(白色粒子-3)において、「d)粒子の作製」の工程における風力式分級機による分級条件を変えたこと以外は、(白色粒子-3)と同様にして、体積算術平均径=14.5μm、変動係数H=20%の白色粒子-4を作製した。

【0083】(青色粒子-3)(白色粒子-3)において、「a)分散液Dの調製」の工程を下記工程に差し換え、得られた分散液D'を用いて、(白色粒子-3)におけるその後の工程を行い、体積算術平均径=13.4μm、変動係数H=17.5%の青色粒子-3を作製した。

【0084】

て、「a)分散液Dの調製」の工程を(青色粒子-3)における「a)分散液D'の調製」の工程に差し換え、得られた分散液D'を用いて、(白色粒子-3)におけるその後の工程を行い、さらに、「d)粒子の作製」の

工程における風力式分級機による分級条件を変えたこと以外は、(白色粒子-3)と同様にして、体積算術平均径 $=14.2\mu\text{m}$ 、変動係数 $H=18.5\%$ の青色粒子-4を作製した。

【0086】<混合粒子の調製>上記得られた各々の粒子を下記表1に示す組み合わせで用い、これを混合して、実施例および比較例で用いる混合粒子を調製した。このとき、白色粒子と青色粒子との配合比率(個数基準)としては、白色粒子:青色粒子 $=2:1$ となるようにした。

【0087】

【表1】

表1

	白色粒子	青色粒子
実施例1	白色粒子-1	青色粒子-1
実施例2	白色粒子-2	青色粒子-2
比較例1	白色粒子-3	青色粒子-3
比較例2	白色粒子-4	青色粒子-4

【0088】<画像表示媒体の作製>得られた各混合粒子を、対向配置された基板(表示基板8、非表示基板18)間の空隙に封入した。得られた画像形成装置の透明電極4-電極14間に電圧(500V)を印加して、所望の電界を表示基板8-非表示基板18間の粒子群に作用させることにより、それぞれの粒子22, 24は表示基板8-非表示基板18間を移動する。印加する電圧の極性を切替えることにより、各粒子22, 24は表示基板8-非表示基板18間を異なる方向へ移動し、電圧極性を繰り返し切替えることにより表示基板8-非表示基板18間を往復する。この過程で、それぞれの粒子22, 24間、および、粒子22, 24と表示基板8または非表示基板18との間の衝突により、粒子22と粒子24とはそれぞれ異なる極性に帯電する。

【0089】本例においては、白色粒子-1は正極性に、青色粒子-1は負極性に帯電して、表示基板8-非表示基板18間の電界に従って互いに異なる方向へ移動し、電界を一方へ固定すると、各粒子22, 24はそれぞれ表示基板8または非表示基板18に付着し、画像むらのない均一な高濃度、高コントラストな画像が表示される。

【0090】<評価試験>実施例あるいは比較例の各混合粒子を用いた画像形成装置において、上記した電圧の極性切替を1秒毎に行い、各粒子22, 24を表示基板8-非表示基板18間の異なる方向へ1秒毎に移動させた。この切替を1600サイクル繰り返した。続いて、電圧の極性切替を0.1秒毎とした。そして当該極性の切替え間隔で著しく、反射濃度の低下がみられるまで繰り返しサイクル評価を行い、この反射濃度の低下が使用に堪えない状態になるまでのサイクル回数を評価し、これを耐久性の評価指標とした。また、この際の総合安定性を以下の指標で評価した。結果を下記表2に示

す。

(総合安定性評価の指標)

○:繰り返しサイクルに伴う、画像のコントラストの低下が全体的に均一で、ムラの無い表示が安定している。

×:繰り返しサイクルに伴う、画像のコントラストの低下がユニットセル極板の端部で発生し、部分的なコントラスト低下が多数発生し、全体的に不均一なムラとなり、クリアな表示ができなくなる。

【0091】

【表2】

表2

	耐久性 (×1000サイクル)	総合安定性評価
実施例1	150	○
実施例2	120	○
比較例1	30	×
比較例2	15	×

【0092】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、長期にわたって表示画像を繰り返し書き換えても、表示画像濃度の変化が小さく、また表示画像濃度の均一性の変化も小さく、濃度コントラストの安定した画像表示媒体、およびそれを用いた画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の画像表示媒体を用いた本発明の画像形成装置の実施形態を示す概略構成図である。

【図2】 図1に示す画像形成装置のA-A断面図である。

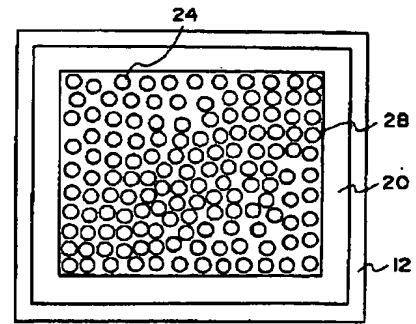
【図3】 実施例において粒子の作製に用いた乳化分散装置を示す概略構成図である。

【符号の説明】

- 2 透明支持体
- 4 透明電極
- 6 保護層
- 8 表示基板
- 10 画像表示媒体
- 12 支持体
- 14 電極
- 16 保護層
- 18 非表示基板
- 20 スペース
- 22 青色粒子
- 24 白色粒子
- 26 電圧発生手段
- 31 膜乳化モジュール
- 32 分散溶媒器
- 33 油相容器
- 34 攪拌機
- 35 外筒
- 36 多孔質ガラス管(細孔を有する膜)

3 9 攪拌機

【圖 2】



【図 3】

